

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005979

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-351088
Filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 5 1 0 8 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 3 5 1 0 8 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



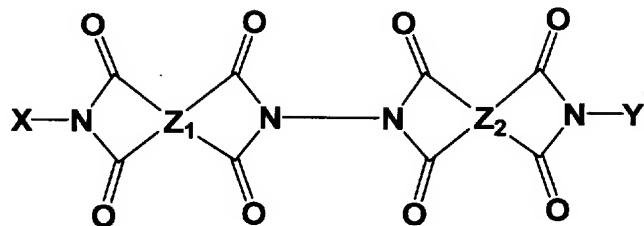
【書類名】	特許願
【整理番号】	P0003735
【提出日】	平成16年12月 3日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01L 51/40
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	藤山 高広
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	杉本 賢一
【特許出願人】	
【識別番号】	000005887
【氏名又は名称】	三井化学株式会社
【代表者】	中西 宏幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005278
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

有機半導体層を有する有機トランジスタにおいて、該有機半導体層が下記一般式（1）で表されるテトラカルボン酸誘導体を含むことを特徴とする有機トランジスタ。

【化 1】



…（1）

〔式中、 X 、 Y は、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。また、式中、 Z_1 、 Z_2 は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表す。〕

【書類名】 明細書

【発明の名称】 テトラカルボン酸誘導体を用いた有機薄膜トランジスタ

【技術分野】

【０００１】

本発明は、テトラカルボン酸誘導体を半導体層に用いた有機トランジスタ、ＴＦＴ（Thin Film Transistor）に関する。更に詳しくは、高い駆動速度や高いオン／オフ比を有する有機ＴＦＴに関する。

【背景技術】

【０００２】

薄膜トランジスタは、液晶表示装置等の表示用のスイッチング素子として広く用いられている。従来、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）は、アモルファスや多結晶のシリコンを用いて作製されていた。しかし、このようなシリコンを用いたＴＦＴの作製に用いられるＣＶＤ装置は、非常に高額であり、ＴＦＴを用いた表示装置等の大型化は、製造コストの大幅な増加を伴うという問題点があった。また、アモルファスや多結晶のシリコンを成膜するプロセスは非常に高い温度下で行われるので、基板として使用可能な材料の種類が限られ、従って、軽量の樹脂基板等は使用できないという問題があった。

【０００３】

上記問題を解決するために、アモルファスや多結晶のシリコンに代えて有機半導体を用いたＴＦＴが提案されている。有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発は、１９８０年代後半から徐々に活発になってきており、近年では基本性能としてアモルファスシリコンの薄膜トランジスタの特性を越えるに至っている。有機半導体でＴＦＴを形成する際に用いる成膜方法として真空蒸着法や塗布法等が知られているが、これらの成膜方法によれば、コストアップを抑えつつ素子の大型化が実現可能になり、成膜時に必要となるプロセス温度を比較的低温にすることができる。このため、有機半導体を用いたＴＦＴ（以下、「有機ＴＦＴ」と呼ぶ）では、基板に用いる材料の選択時の制限が少ないといった利点が得られ、その実用化が期待される。さらには、スマートカード、セキュリティタグとして潜在的な可能性を有していることでも注目されている。

【０００４】

有機ＴＦＴの性能は、主として有機化合物の電荷移動度および電流オン／オフ比に基づいており、従って理想的には電流オフ状態では低伝導性を、高い電荷移動性ととともに有している必要がある。ここで「オン／オフ比」という用語は、有機ＴＦＴがオンであるときのソースドレイン電流の、有機ＴＦＴがオフであるときのソースドレイン電流に対する比を意味する。

【０００５】

有機ＴＦＴの有機化合物層に用いる有機物としては、共役系ポリマーやチオフェンなどの多量体、或いは、金属フタロシアニン化合物、またはペンタセンなどの縮合芳香族炭化水素などが、単体或いは他の化合物との混合で用いられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかし、上述のように有機ＴＦＴに関する研究が盛んに行われているが、従来の有機ＴＦＴはそのいずれもが、用いられる化合物の性能が不十分であり、動作速度が遅く、実用上十分なオン／オフ比を有することができなかった。

【０００７】

本発明は、上記に鑑み、高速で動作し、高いオン／オフ比を有する有機薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した結果、一般式（１）で示されるテトラカルボン酸誘導体が、有機ＴＦＴの動作速度及びオン／オフ比が大きく向上すること

を見出し、本発明を完成するに至った。

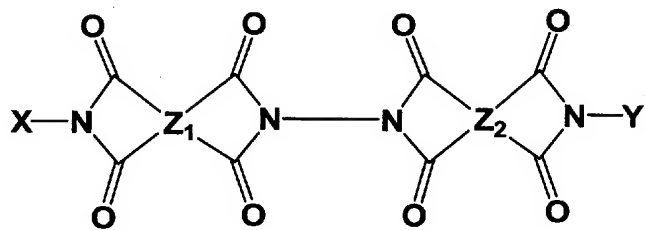
【0009】

すなわち、本発明は、

1. 有機半導体層を有する有機トランジスタにおいて、該有機半導体層が下記一般式(1)で表されるテトラカルボン酸誘導体を含むことを特徴とする有機トランジスタ。

【0010】

【化1】



… (1)

【0011】

[式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。また、式中、Z₁、Z₂は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表す。]に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明により得られるテトラカルボン酸誘導体は電荷移動性に優れ、該化合物を有機TF Tに用いた場合には、動作速度及びオン／オフ比が大きく向上しつつ、かつ電気特性、繰り返し安定性にも優れた高耐久性の有機TF Tが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

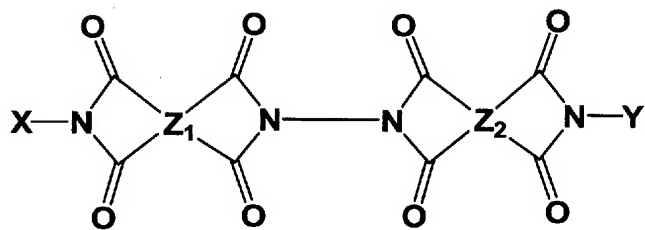
【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機トランジスタで用いられるテトラカルボン酸誘導体とは、一般式(1)で表される化合物である。

【0014】

【化2】



… (1)

【0015】

[式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。また、式中、Z₁、Z₂は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表す。]

【0016】

まず、一般式(1)で表される化合物におけるX、Yについて説明する。XとYは、同じであっても異なってもよく、水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラ

ルキル基からなる群より選ばれる基である。

【0017】

アリール基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、チエニル基、ピチエニル基、フリル基、ピリジル基などが挙げられる。

【0018】

アルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有する直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、デシル基といった直鎖状のもの、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のものなどが挙げられる。

【0019】

シクロアルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましい。具体的には、シクロプロパンからシクロデカンまでの同属環、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサンなどのアルキル置換基を有するものなどが挙げられる。

【0020】

アラルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～14のアラルキル基が好ましい。具体的には、ベンジル基、1-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0021】

また、X、Yに相当するアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基は置換基を有していても良く、具体的にはヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、エステル化されていてもよいカルボキシ基、シアノ基などの他、炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキル基や炭素数1～6の置換基を有してもよいアルコキシ基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

【0022】

次に、一般式(1)で表される化合物におけるZ₁、Z₂について説明する。Z₁、Z₂は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基である。4価の有機基としては、脂環族基、脂肪族基、芳香族基、あるいは複数の芳香族基が直接結合、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基またはスルフィド基などの架橋員により相互に連結された芳香族基を挙げることができる。

【0023】

脂環族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂環族基が好ましい。具体的には、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の有機基が脂環族基である場合、即ち、脂環族基を有

するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシー-2-カルボキシノルボルナン-2:3, 5:6-ジ無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0024】

脂肪族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂肪族基が好ましい。具体的には、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の有機基が脂肪族基である場合、即ち、脂肪族基を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ペンタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0025】

芳香族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。

【0026】

具体的には、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の有機基が芳香族基である場合、即ち、芳香族基を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリレンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジン二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などが挙げられる。

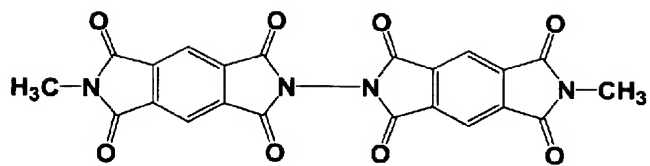
【0027】

また、Z₁、Z₂に相当するテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基はさらに置換基を有していても良く、具体的にはヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基などの他、炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキル基や炭素数1～6の置換基を有してもよいアルコキシ基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

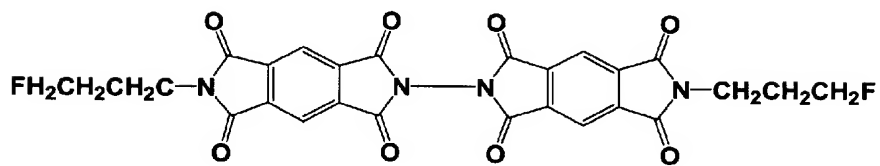
【0028】

以下に、前記一般式(1)で示される化合物の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。

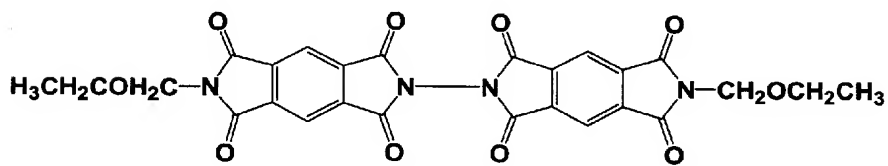
【0029】



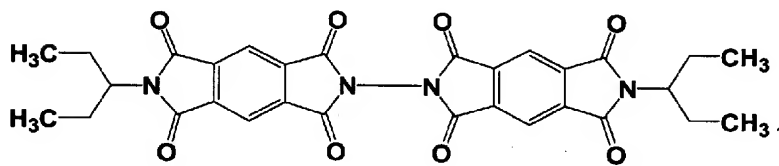
(1)



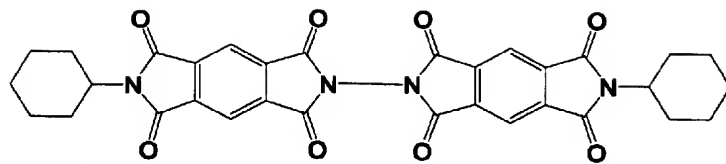
(2)



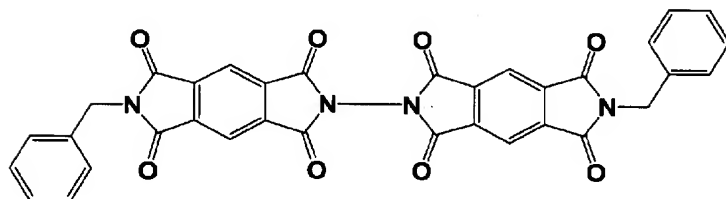
(3)



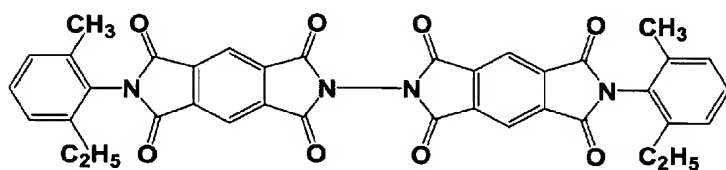
(4)



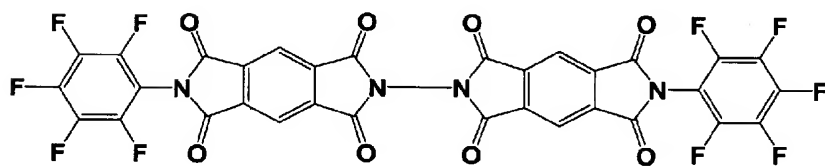
(5)



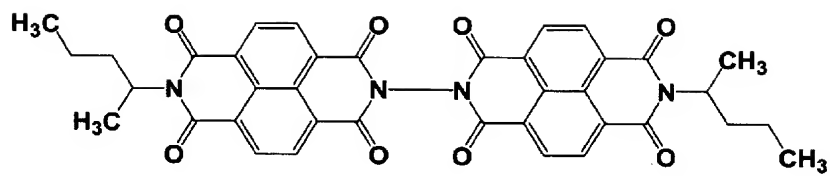
(6)



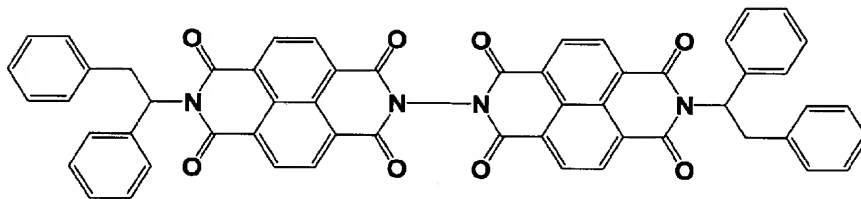
(7)



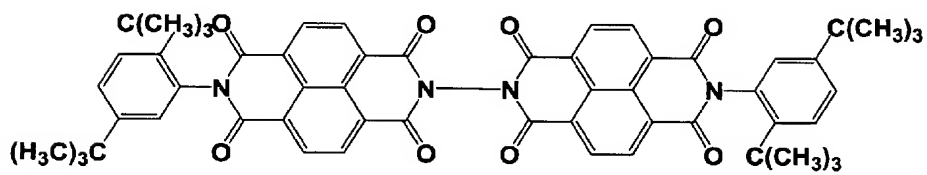
(8)



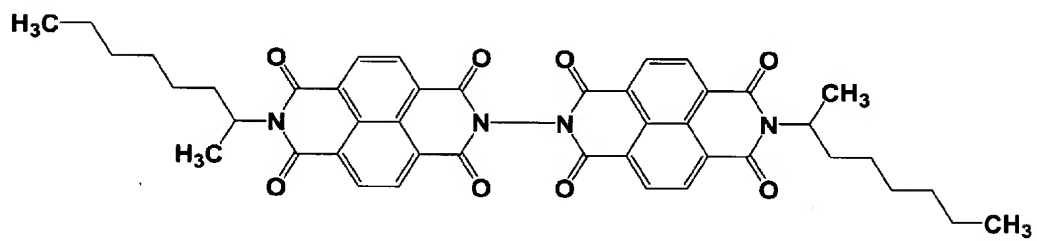
(9)



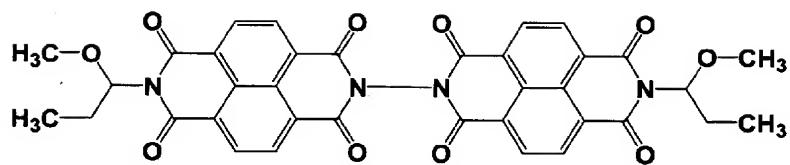
(10)



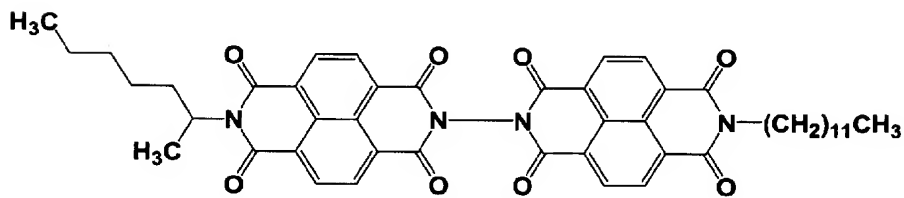
(11)



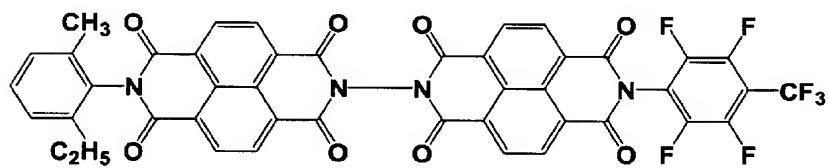
(12)



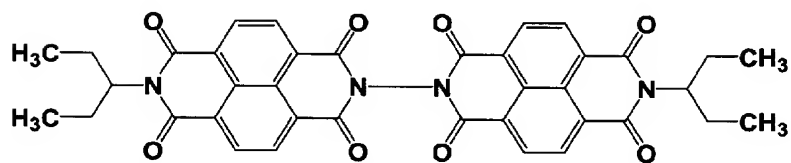
(13)



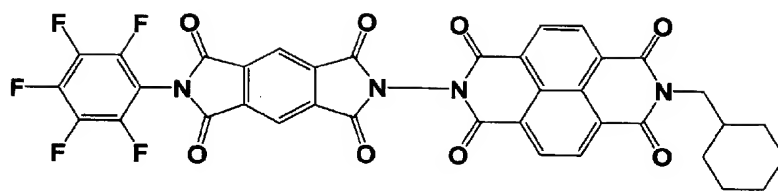
(14)



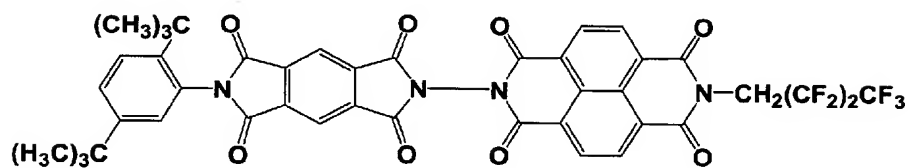
(15)



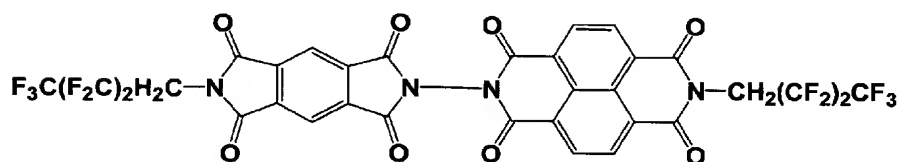
(16)



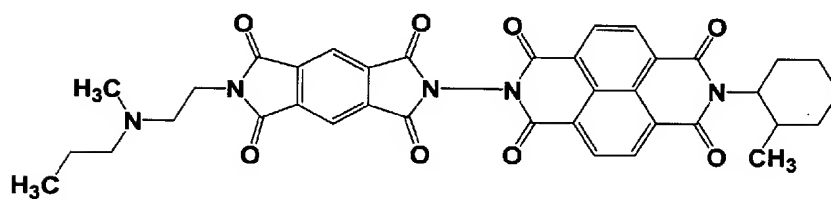
(17)



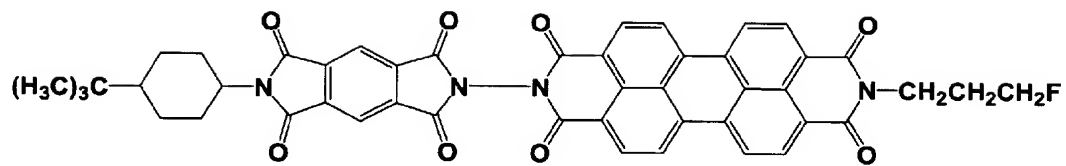
(18)

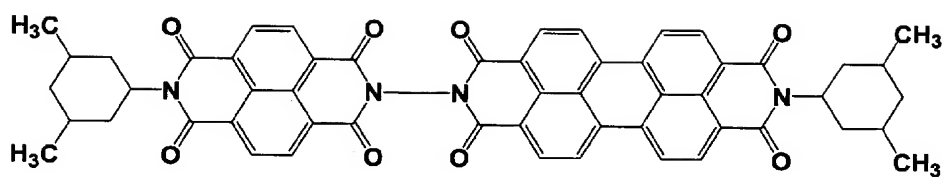


(19)

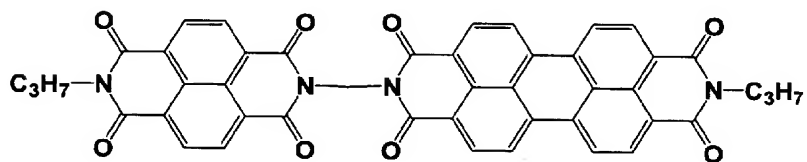


(20)

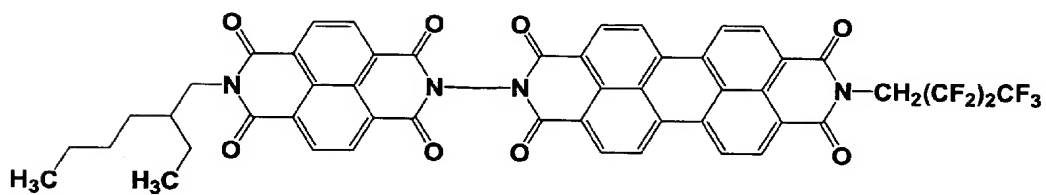




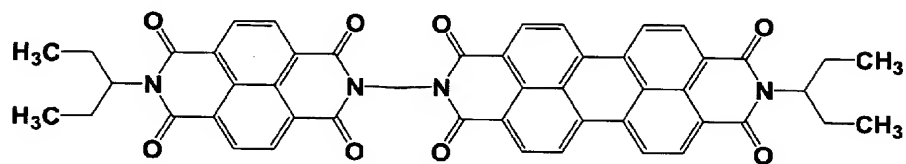
(25)



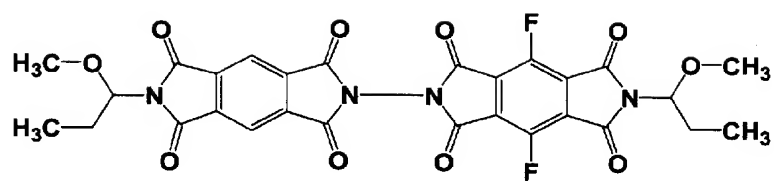
(26)



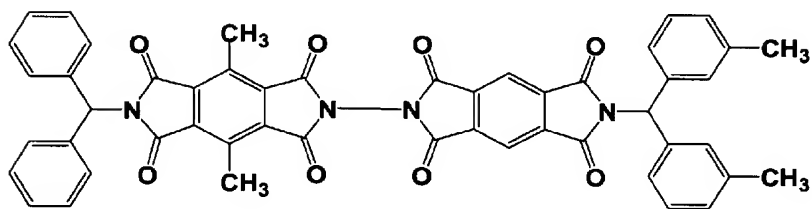
(27)



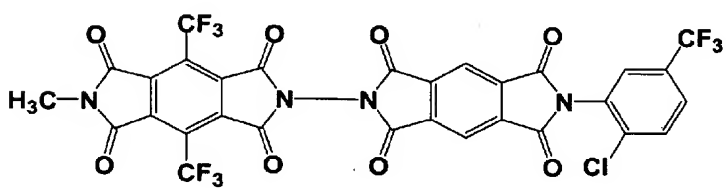
(28)



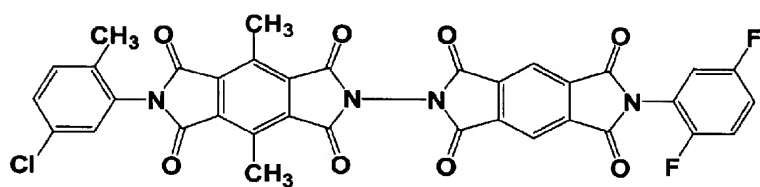
(29)



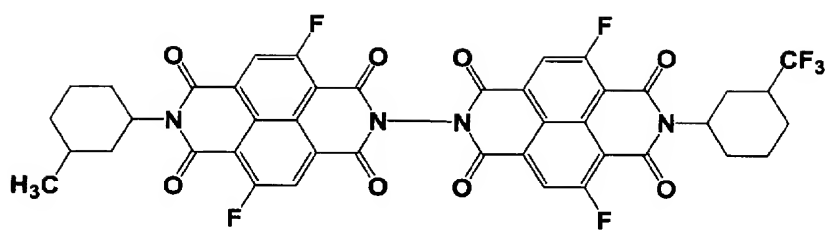
(30)



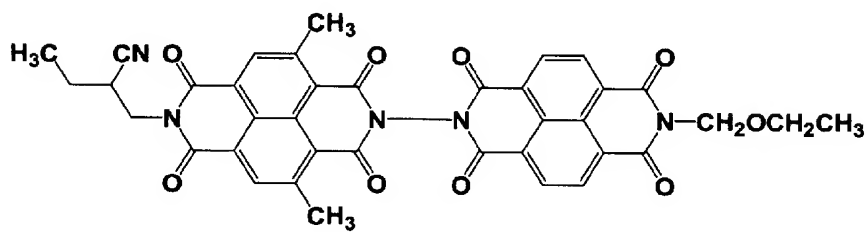
(31)



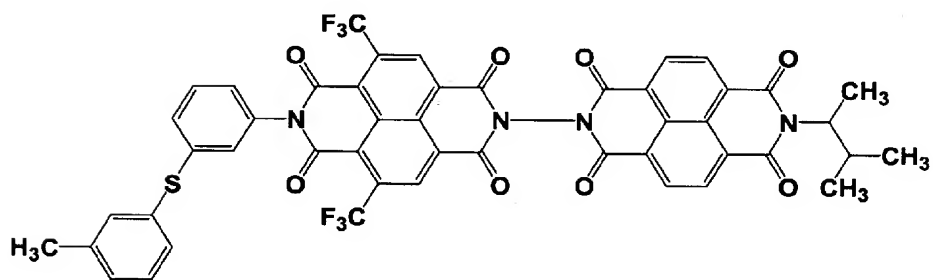
(32)



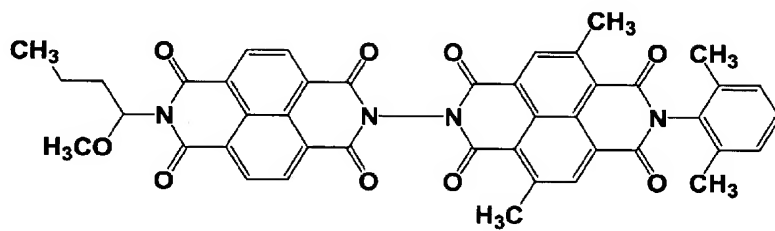
(33)



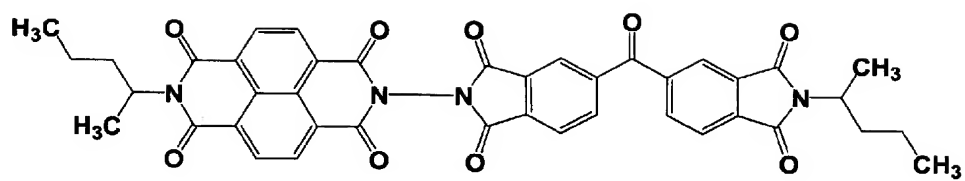
(34)



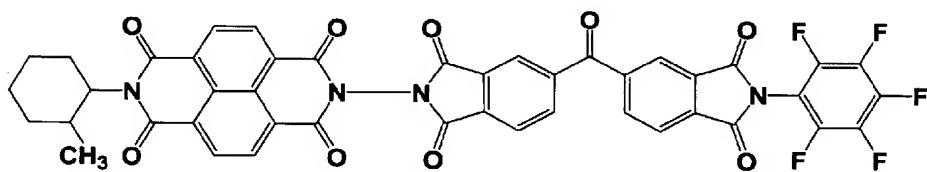
(35)



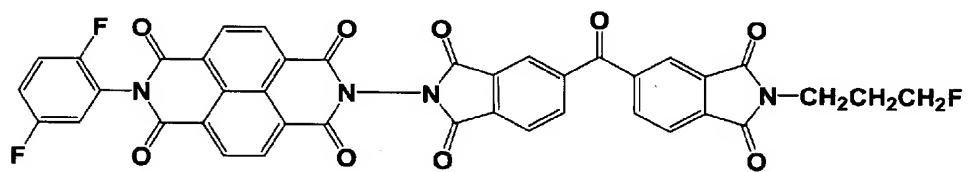
(36)



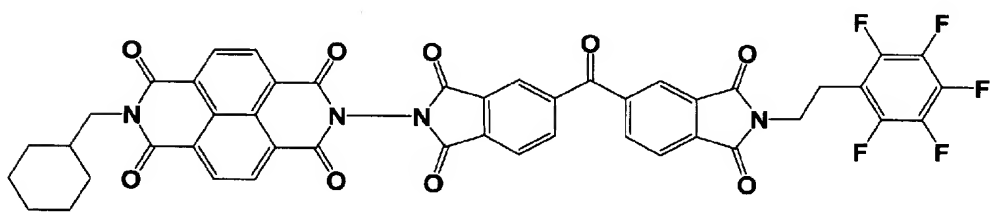
(37)



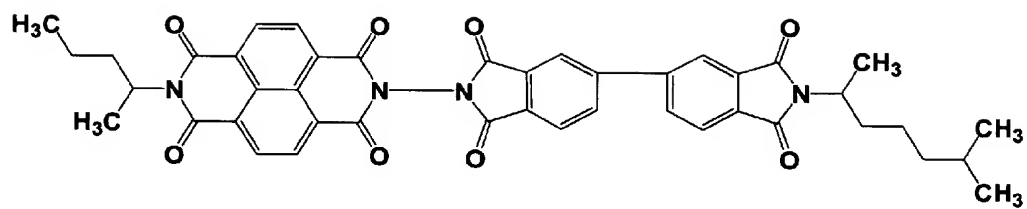
(38)



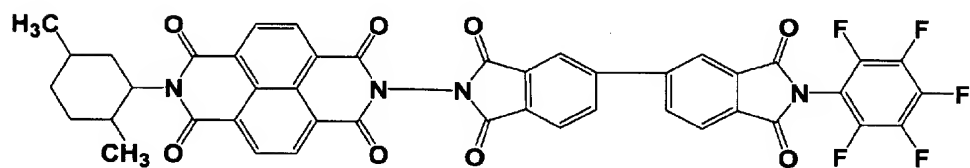
(39)



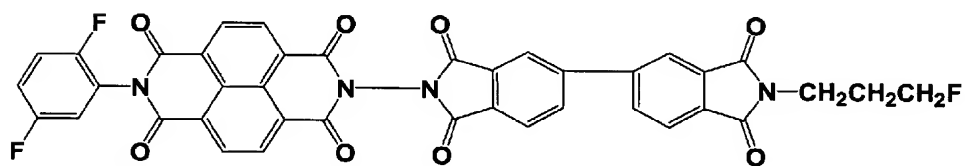
(40)



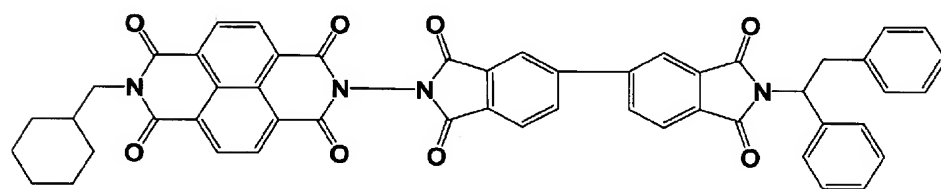
(41)



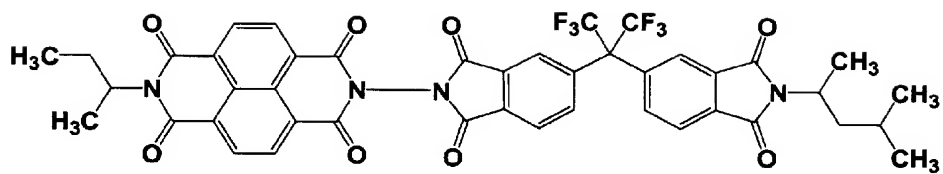
(42)



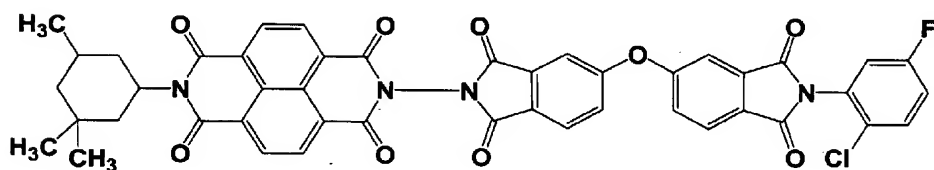
(43)



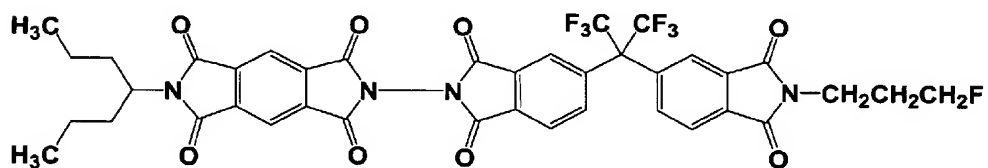
(44)



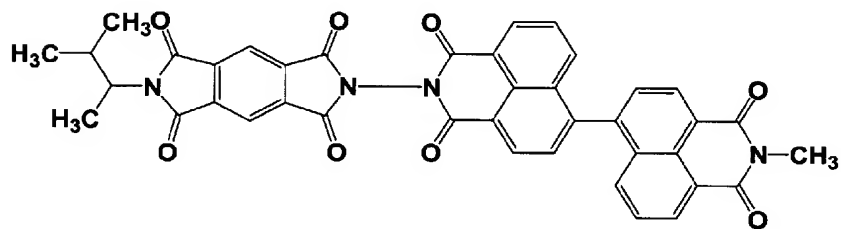
(45)



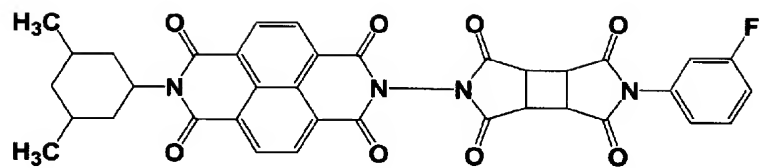
(46)



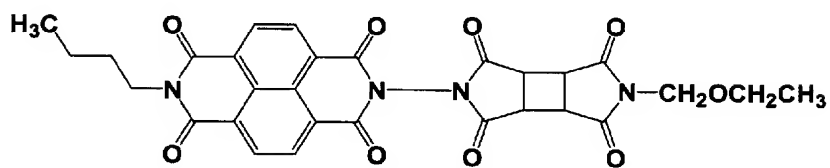
(47)



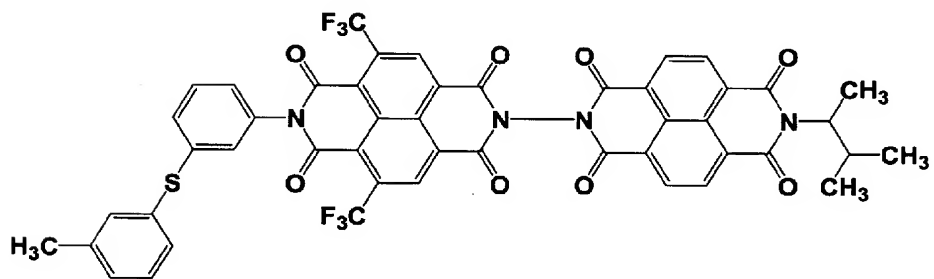
(48)



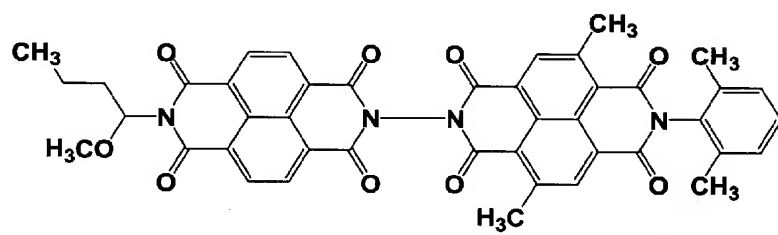
(49)



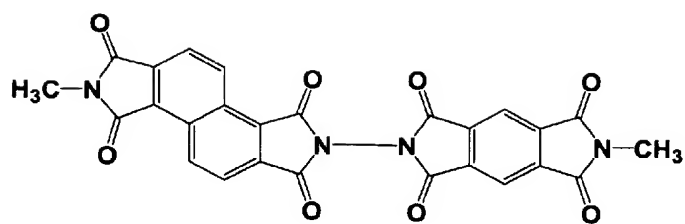
(50)



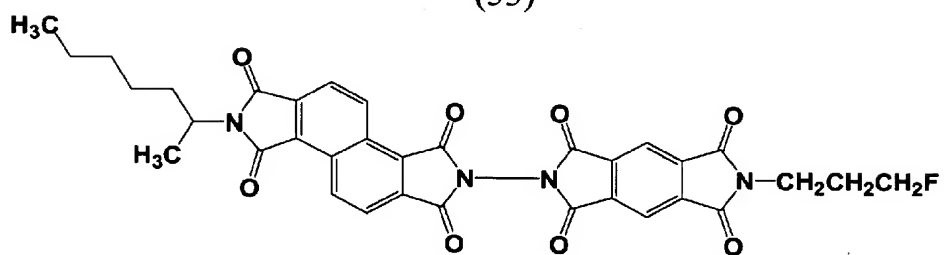
(51)



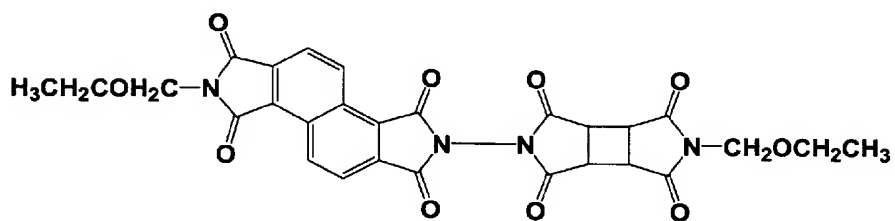
(52)



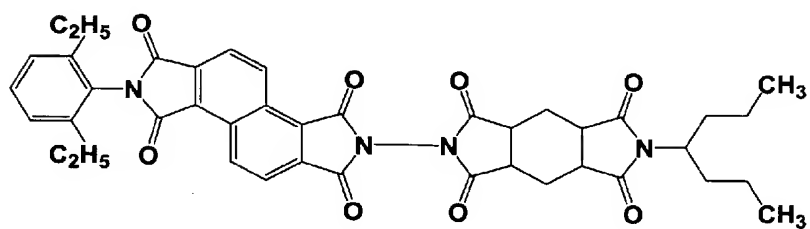
(53)



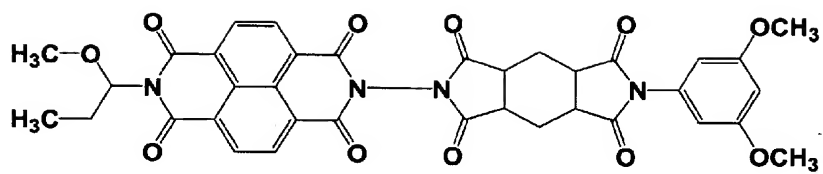
(54)



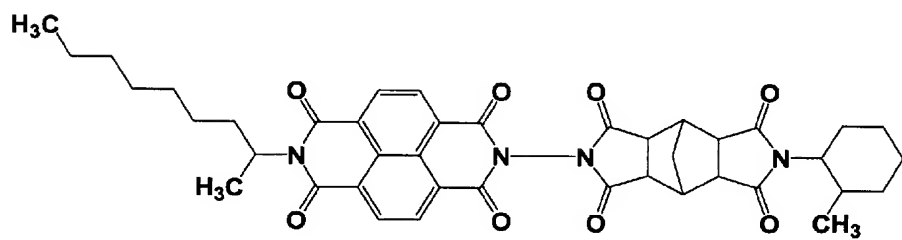
(55)



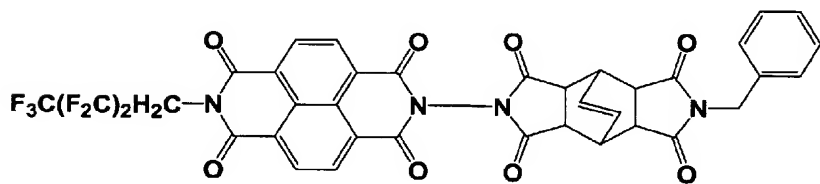
(56)



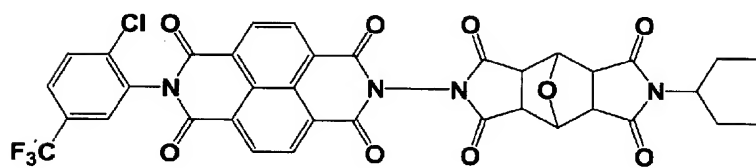
(57)



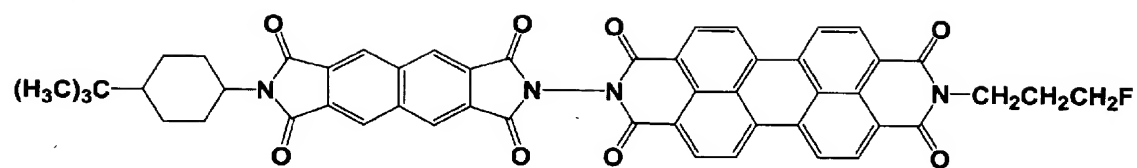
(58)



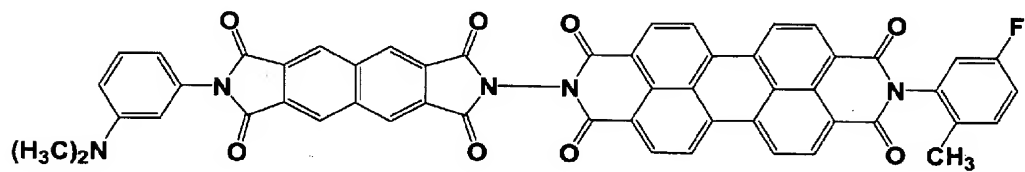
(59)



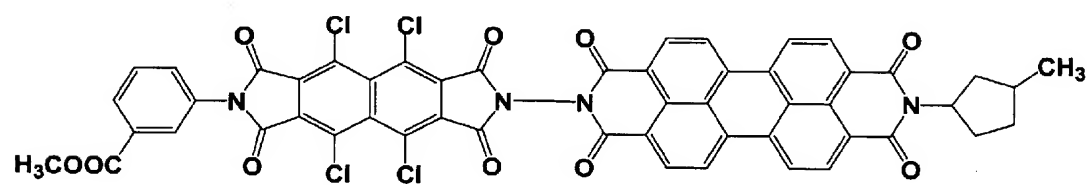
(60)



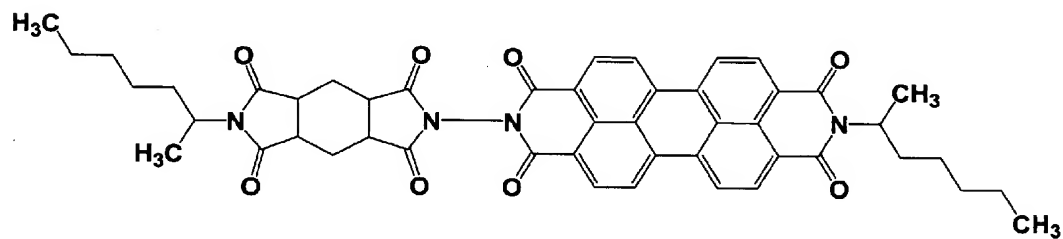
(61)



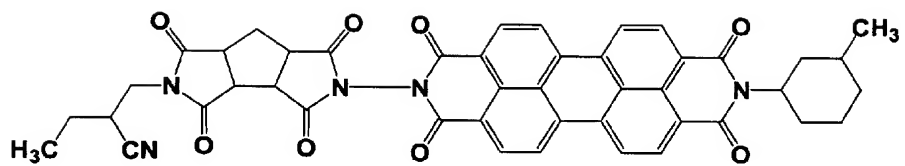
(62)



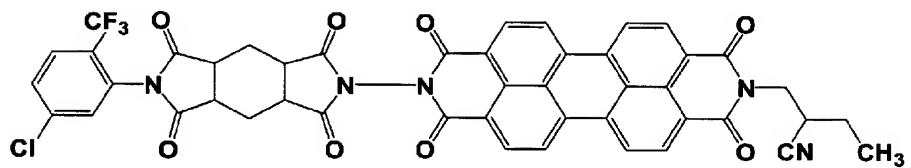
(63)



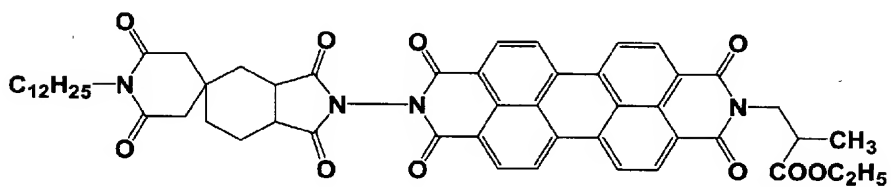
(64)



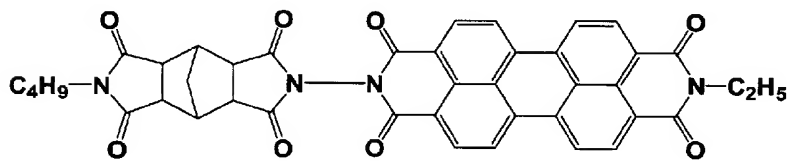
(65)



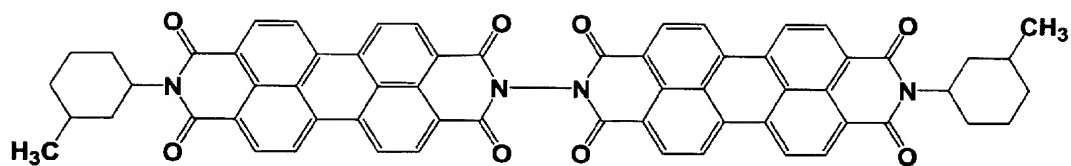
(66)



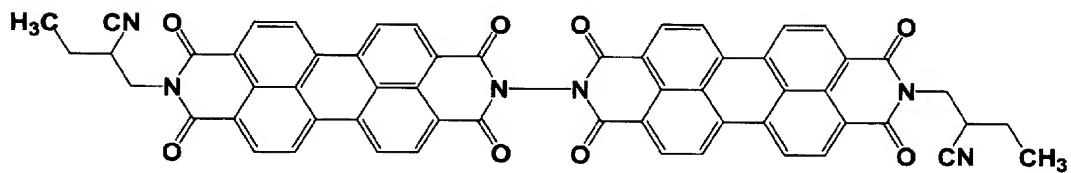
(67)



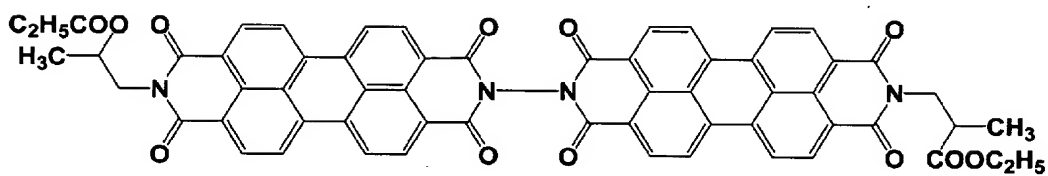
(68)



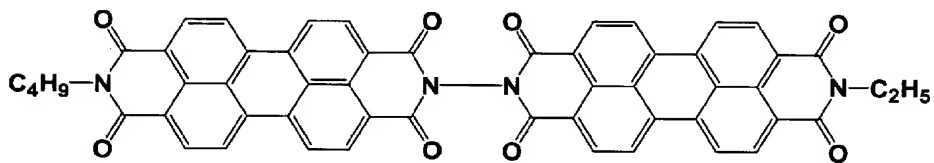
(69)



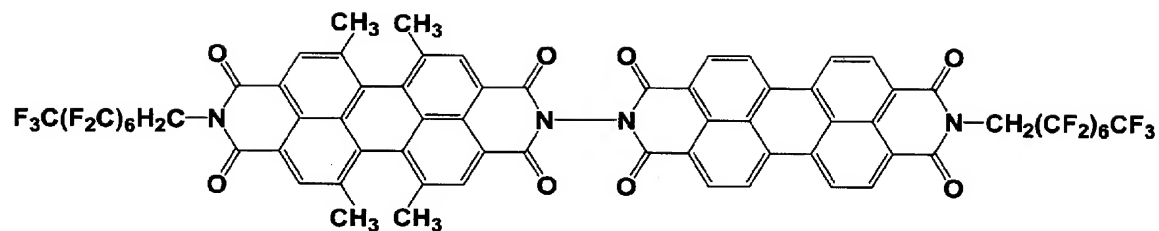
(70)



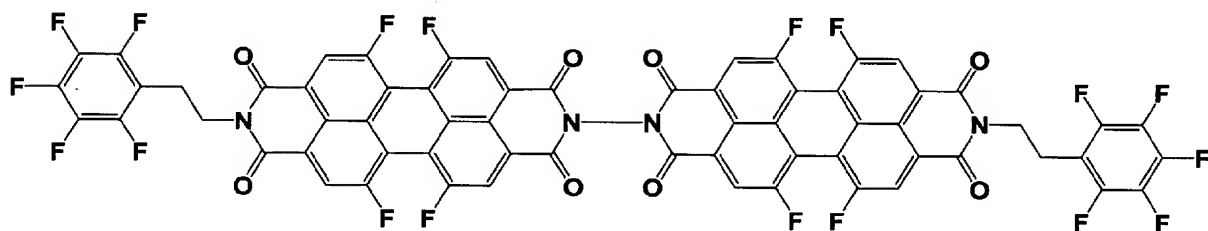
(71)



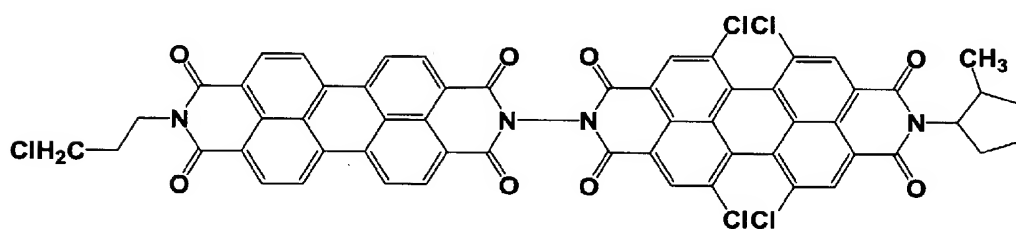
(72)



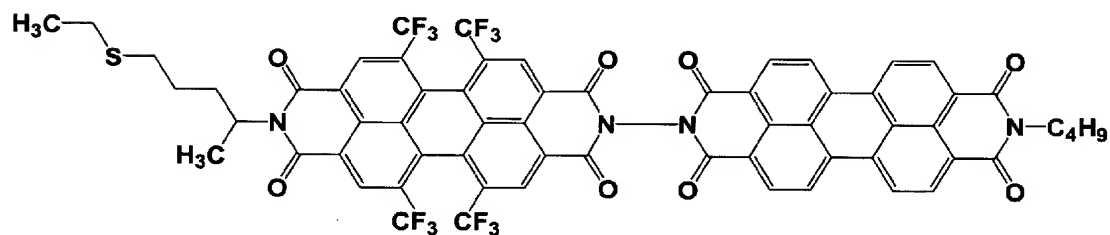
(73)



(74)



(75)



(76)

【0048】

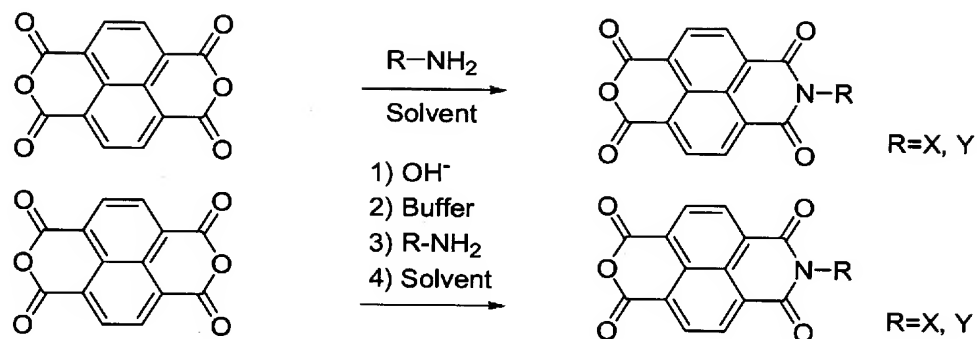
本発明の有機薄膜トランジスターに用いられるテトラカルボン酸誘導体の合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法（例えば、特開2001-265031号公報やJ. Am. Chem. Soc., 120, 3231(1998). やJ. Tetrahedron Letters, 42, 3559(2001). や特開昭49-

69674号公報など)により、例えば下記反応式(スキーム1と2)のごとく合成される。すなわち、アリアル骨格としてナフタレンを選択した場合、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物をアミン類と反応させ、モノイミド化する方法、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物を緩衝液によりpH調整して、アミン類と反応させる方法などにより得られる。

【0049】

【化3】

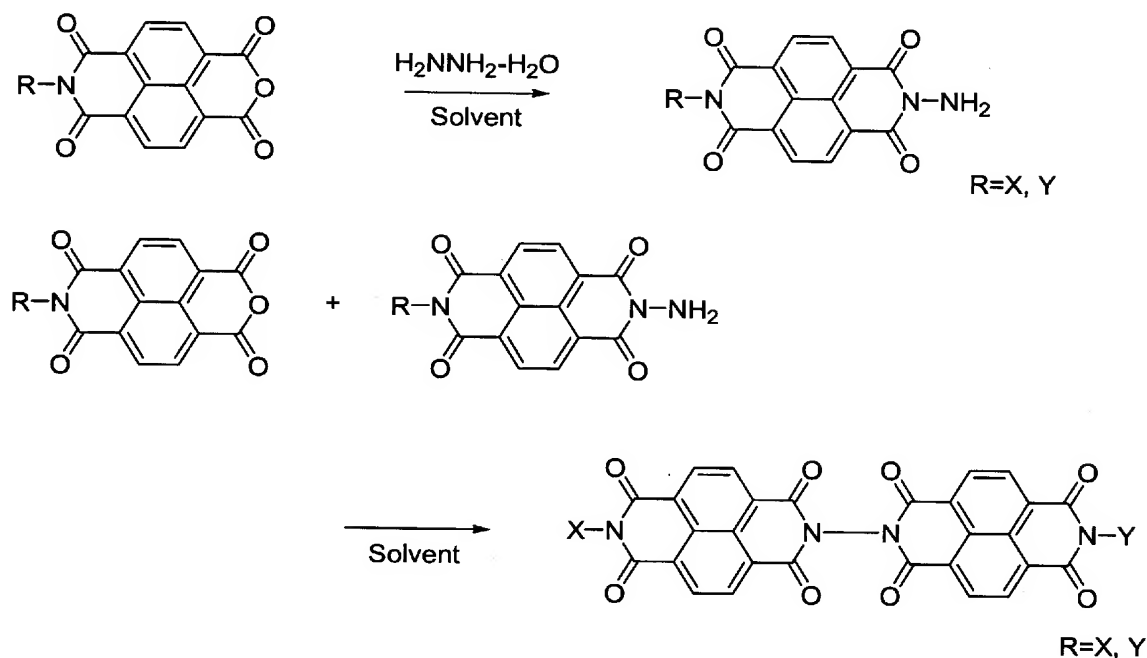
スキーム1



【0050】

【化4】

スキーム2



【0051】

モノイミド化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキサイドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

【0052】

pH調整には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性水溶液とリン酸などの酸との混合により作成した緩衝液を用いる。

【0053】

モノイミド化したテトラカルボン酸誘導体をN-アミノ化する合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法（例えば、J. Am. Chem. Soc., 118, 81 (1996). など）により合成することができる。N-アミノ化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキシドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

【0054】

モノイミド化カルボン酸誘導体とN-アミノ化カルボン酸誘導体の脱水反応は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、プロモナフタレン、無水酢酸など、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

【0055】

いずれの反応も、無触媒もしくは触媒存在下で行なってよく、特に限定されないが、例えばモレキュラーシーブスやベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸などを脱水剤として用いることができる。

【0056】

本発明の有機薄膜トランジスターの実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の有機TFTの一実施例を示す概念図である。この有機TFTは、基板11上にゲート電極21を作成し、そのゲート電極上に絶縁体層31を積層し、その上に所定の間隔をあけて形成されたソース電極61およびドレイン電極41を並列にかつ同時に作成し、その上から有機薄膜層51が形成されている（ボトムコンタクト構造）。もしくは、図2に示すように、基板12上にゲート電極22を作成し、そのゲート電極上に絶縁体層32を積層し、その上にさらに有機薄膜層52を積層し、その上からソース電極62およびドレイン電極42を並列かつ同時に作成されている（トップコンタクト構造）。

【0057】

このような構成を有する有機TFTでは、有機薄膜層がチャネル領域を成しており、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによってオン／オフ動作する。

【0058】

一般式(1)で表される化合物を含有する有機薄膜層はドーピング処理を施しても良い。ここでドーピングとは、電子受容性分子（アクセプター）または電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、一般式(1)で表される化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。

【0059】

本発明におけるドナー性ドーパントとしては、有機薄膜層の有機化合物分子に電子を供与する役割を果たすものならばどのようなものでも用いることが出来る。特に好適な例としては、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybなどの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ 、アセチルコリンなどが挙げられる。

【0060】

本発明におけるアクセプター性ドーパントとしては、有機薄膜層の有機化合物分子から電子を取り去る役割を果たすものならばどのようなものでも用いることが出来る。特に好適な例として、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 、 $ClSO_3H$ 、 CF_3SO_3H などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOC$

l、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 、 $LnCl_3$ ($Ln=La、Ce、Nd、Pr$ 、などのランタノイドとY)などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_5^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどが挙げられる。

【0061】

これらのドーパントのドーピングの方法としては、予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば後述する有機薄膜の形成方法として真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。また(後述する有機薄膜の形成方法として)スパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよびイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0062】

有機薄膜の形成方法としては、特に限定されることはなく、従来公知の一般的な薄膜形成方法を用いることが可能である。具体的には、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法およびLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。本有機TFEに用いる、前記一般式(1)で表される化合物を含有する有機薄膜層は、溶媒に溶かした溶液のディップコート法、スピンコーテート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が好まれる。

【0063】

本発明における有機薄膜層の膜厚としては特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎるとTFEの構造によってはチャネル長が長くなる場合や、高い印加電圧が必要となる場合があり、その場合、駆動速度やオン／オフ比の低下を招く。従って、通常は数nmから1 μ mの範囲に膜厚を設定することが好ましい。

【0064】

また、本発明における基板としては、特に限定されず、いかなる物を用いても良い。一般に好適に用いられる物は、石英などのガラスやシリコンウェハーの他、プラスチック基板なども用いることが可能である。プラスチック基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなる基板等が挙げられる。

【0065】

本発明においてソース電極、ドレイン電極及びゲート電極に夫々用いることが可能な材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅、インジウム、アルミニウム、マグネシウム、ニッ

ケル、クロム、鉄、錫、タンタル、パラジウム、テルル、イリジウム、ルテニウム、ゲルマニウム、タンゲステン、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム／インジウム合金、マグネシウム／銅合金、マグネシウム／銀合金、マグネシウム／アルミニウム合金、アルミニウム／リチウム合金、アルミニウム／スカンジウム／リチウム合金、ナトリウム／カリウム合金等の金属や合金の他、フッ素ドーパ酸、酸化亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペーストなどが用いられる。特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。また、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PSS）の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、上に挙げた中でも有機薄膜層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0066】

本発明における電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

【0067】

本発明においてゲート絶縁層である絶縁体層に用いる材料としては種々の絶縁物を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜あるいは有機化合物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、ペントオキサイドタンタル、ジオキサイドチタン、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。

【0068】

無機酸化物皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0069】

ゲート絶縁層に用いる有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVF）およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

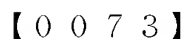
【0070】

以下、実施例により具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されない。

【0071】

【合成例1】（具体的例示化合物（14））

【化5】



ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物 27.68 g、脱水DMF 250 mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF 110 mlに溶解させたドデシルアミン 21.03 gを、攪拌しながら50分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のナフタレンモノイミド体(1-1)を得た。収量：16.6 g。

【 0 0 7 4 】

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物 42.0 g、脱水DMF 400 mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF 100 mlに溶解させた2-ヘプチルアミン 18.9 gを、攪拌しながら50分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、淡黄色のモノイミド体を得た。収量：25.3 g

このようにして得られたナフタレンモノイミド体 10.0 g、脱水DMF 100 ml を装入し溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物 1.52 g を2分で滴下し、室温で1.5時間反応させた。メタノールを滴下し析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノモノイミドNH₂直結体(1-2)を得た。収量: 9.1 g。

【 0 0 7 5 】

ナフタレンモノイミドNH₂直結体(1-2) 2.51g、ナフタレンモノイミド体(1-1) 3.0g、脱水DMF 120mlを装入した反応器を還流下で49時間反応させた。冷却後、析出した結晶を濾過、DMF洗浄、メタノール洗浄し、乾燥した。結晶をトルエンに溶解しセライト濾過後、濃縮して、トルエン／n-ヘキサン晶析して目的物を得た。収量：2.55g。

【 0 0 7 6 】

融点を測定したところ、 274.1°C であった。FD-MSにより質量分析した結果、 $M/z = 796$ であることから、目的物であると同定した。

【实施例 1】

【 0 0 7 7 】

＜有機TF T素子作製及び評価＞

まず、ガラス基板上にCrMo膜をスパッタリング法により100nmの膜厚で成膜してゲート電極とした。次いで、このゲート電極上に、酸化シリコン(SiO₂)膜をスパ

ッタリング法により300nmの膜厚に成膜し、これを絶縁体層とした。

【0078】

引き続き、真空蒸着法により、具体的例示化合物(14)を300nmの膜厚で形成し、有機薄膜層とした。更に、この有機薄膜層の上に、真空蒸着法により、金属マスクを通して、金を100nmの膜厚でストライプ状に成膜して、ソース電極及びドレイン電極を形成し、有機TF Tを得た。

【0079】

作製した有機TF Tのゲート電極に周波数1kHz、最大電圧20Vの矩形波電圧を、ソースドレイン間に20Vの直流電圧を夫々印加した。この状態で、ソースドレイン電極間の電流のオン時の応答立ち上がり時間(全変化量の10%変化時変化時から90%の変化時までの時間)を測定したところ、1μs未満であった。

【0080】

また、作製した有機TF Tに50Vのゲート電圧を印加したところ、ソースドレイン電極間の電流のオン／オフ比は 4×10^5 であった。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明により得られるテトラカルボン酸誘導体は電子輸送性に優れ、該化合物を有機TF Tに用いた場合には、高い駆動速度や高いオン／オフ比を有する有機TF Tが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0082】

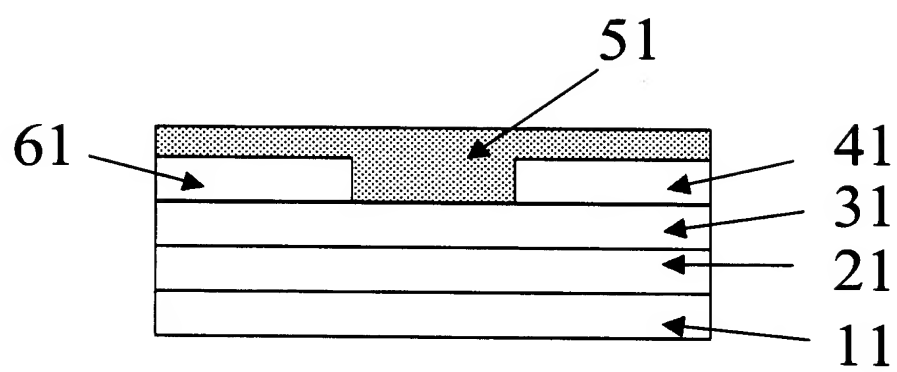
【図1】本発明に係る有機薄膜トランジスタの一例の模式的断面図である。

【図2】本発明に係る有機薄膜トランジスタの別の一例の模式的断面図である。

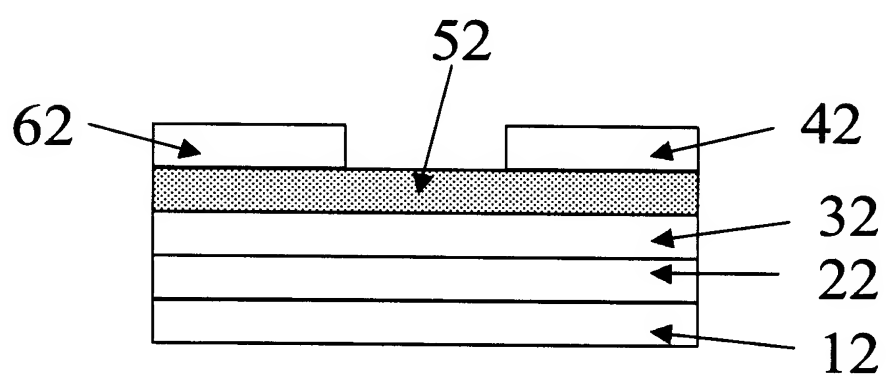
【符号の説明】

【0083】

- 11：基板
- 21：ゲート電極
- 31：絶縁体層
- 41：ドレイン電極
- 51：有機薄膜層
- 61：ソース電極
- 12：基板
- 22：ゲート電極
- 32：絶縁体層
- 42：ドレイン電極
- 52：有機薄膜層
- 62：ソース電極



【図 2】



【書類名】 要約書

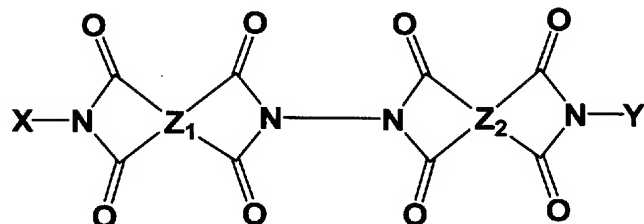
【要約】

【課題】

有機トランジスタにおける有機半導体層として好適な化合物と、それを用いた、従来よりも高い駆動速度の有機トランジスタを提供する。

【解決手段】

有機半導体層を有するトランジスタにおいて、該有機半導体層が下記式（１）で表されるテトラカルボン酸誘導体を含むことを特徴とする有機トランジスタ。



…（１）

〔式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。また、式中、Z₁、Z₂は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する４価の有機基を表す。〕

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 8 7

20031104

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社